

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/521343

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018570 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09D (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007747 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juli 2003 (17.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 36 347.1 8. August 2002 (08.08.2002) DE (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GROSSE-BRINKHAUS, Karl-Heinz [DE/DE]; Hagenstr. 90, 48301 Nottuln (DE). OTT, Günther [DE/DE]; von Holte Str. 101 A, 48167 Münster (DE). REUTER, Hardy [DE/DE]; An der Vogelrute 28, 48167 Münster (DE). KOEBBERT, Hans-Otto [DE/DE]; Buchenweg 5, 48324 Sendenhorst (DE).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS ELECTRODEPOSITION PAINTS, USE THEREOF IN METHODS FOR COATING ELECTRICALLY CONDUCTIVE SUBSTRATES, AND USE OF BISMUTH COMPOUNDS IN SAID AQUEOUS ELECTRODEPOSITION PAINTS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ELEKTROTAUHLACKE, IHRE VERWENDUNG IN VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG ELEKTRISCH LEITFÄHIGER SUBSTRATE SOWIE DIE VERWENDUNG VON BISMUTVERBINDUNGEN IN DIESEN WÄSSRIGEN ELEKTROTAUHLACKEN

(57) Abstract: Disclosed are bismuth compound-containing electrodeposition paints comprising: A) at least one self-crosslinking and/or external crosslinking bonding agent which containing (potentially) cationic or anionic groups and reactive functional groups which can thermally react with i) themselves or complementary reactive functional groups contained in the self-crosslinking bonding agent, or ii) complementary reactive functional groups contained in crosslinking agents (B) if an external crosslinking bonding agent is used; B) at least one optional crosslinking agent containing the complementary reactive functional groups; and C) at least one bismuth compound.

(57) Zusammenfassung: Bismutverbindungen enthaltende Elektrottauchlacke, enthaltend: A) mindestens ein selbstvernetzendes und/oder fremdvernetzendes Bindemittel mit (potentiell) kationischen oder anionischen Gruppen und reaktiven funktionellen Gruppen, die i) mit sich selbst oder mit im selbstvernetzenden Bindemittel vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder ii) im Falle des fremdvernetzenden Bindemittels mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppenthermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, B) gegebenenfalls mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, und C) mindestens eine Bismutverbindung.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/018570 A2

Wäßrige Elektrottauchlacke, ihre Verwendung in Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate sowie die Verwendung von Bismutverbindungen in diesen wäßrigen Elektrottauchlacken

Die vorliegende Erfindung betrifft Bismutverbindungen enthaltende wäßrige Elektrottauchlacke (ETL), deren Verwendung in Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate und die Verwendung von Bismutverbindungen in wäßrigen Elektrottauchlacken.

Bei wäßrigen Beschichtungsmitteln sowie den zur Herstellung dieser Beschichtungsmittel eingesetzten wäßrigen Komponenten, wie z.B. Bindemitteldispersionen, Pigmentpasten u.a., besteht insbesondere aus Umweltgesichtspunkten der Wunsch nach einem möglichst niedrigen Lösemittelgehalt. Außer dem gewünschten Effekt einer geringeren Belastung der Umwelt führt die Reduzierung des Lösemittelgehaltes jedoch auch zu Problemen. So tritt beispielsweise vermehrt das Problem des Bakterien- und/oder Pilzbefalls dieser wäßrigen Systeme auf (s. Wolfgang Siegert in Farbe + Lack 99, Jahrgang, Heft 1, 1992 Seite 37 bis 39).

Auch auf dem Gebiet der Elektrottauchlacke stellt beispielsweise der Bakterien- bzw. Pilzbefall der mit dem Elektrottauchlack befüllten Becken ein schwerwiegendes Problem dar. Probleme bereitet aber auch der Bakterien- bzw. Pilzbefall der in den Elektrottauchlackierverfahren eingesetzten weiteren Komponenten, wie z.B. des Ultrafiltrats, des Rezirkulats, des Anolyten, des Kompensats etc. Hierdurch bedingt kann es zu den verschiedenartigsten Problemen kommen, wie z.B. Oberflächenstörungen im abgeschiedenen Lackfilm, verschlechtertem Verlauf, Koagulation des Elektrottauchlackes u.a.

Es sind daher verschiedene Maßnahmen zur Erhöhung der Bakterienresistenz der Elektrottauchlacke ergriffen worden. Problematisch ist dabei jedoch, daß durch die gewünschte Erzielung der bakteriziden bzw. fungi-

ziden Wirkung die anderen Eigenschaften der Elektrotauchlacke nicht verschlechtert werden dürfen.

Zur Erhöhung der Bakterienresistenz kann beispielsweise die üblicherweise zur Neutralisation des Bindemittels eingesetzte Milchsäure durch biologisch weniger leicht abbaubare Säuren, wie z.B. Essigsäure, Ameisensäure oder anorganische Säuren, ersetzt werden. Oftmals reicht dieser Säureaustausch zur Beseitigung der durch den Bakterien- bzw. Pilzbefall verursachten Probleme jedoch nicht aus.

Es können ferner den Elektrotauchlacken biozide Additive, wie z.B. Formaldehyd oder Isothiazolinone, zugesetzt werden (vgl. den Vortrag von Siegfried Kuhpal, »Mikrobielle Probleme in der Elektrotauchlackierung (ETL)«, ADVANCES IN COATINGS, 2. Symposium, 7. bis 9. November 1995, »Gebindekonservierung - im Spannungsfeld Mensch-Umwelt-Technik«). Ferner besteht auch die Möglichkeit, bakterizide Strukturen in die eingesetzten Bindemittel einzubauen. Die Modifizierung der Bindemittel zur Erzielung der bakteriziden bzw. fungiziden Wirkung kann jedoch ebenso wie der Zusatz biozider Additive eine Verschlechterung anderer Eigenschaften der Elektrotauchlacke zur Folge haben. Außerdem kann es beispielsweise leicht zum Befall des Elektrotauchlackes mit Bakterien oder Pilzen kommen, die gegen die modifizierten Bindemittel resistent sind. Die dann erforderliche Anpassung der Bindemittel an diese neu aufgetretenen Bakterien bzw. Pilze ist zeit- und kostenintensiv.

Aus der Patentschrift EP-A 0 925 334 ist der Zusatz von Silber bzw. Silber-ionen als Bakterizid in Elektrotauchlacken bekannt. Jedoch kann es hierbei zu kolloidalen Silberabscheidungen kommen, die ihrerseits die Stabilität der Bindemittel und/oder der Elektrotauchlacke beeinträchtigen.

In der Patentschrift EP 0 509 437 B1 ist der Einsatz von Bismut- oder Zirkoniumverbindungen neben Dialkylzinncarboxylaten zur Verbesserung des Korrosionsschutzes beschrieben. Ein Hinweis auf eine bakterizide Wirkung ist nicht zu entnehmen.

Die Patentschrift EP 0 642 558 B1 beschreibt katalysierte kationische Lackbindemittel, die Bismutsalze der Milchsäure und/oder der Dimethylolpropionsäure enthalten. Ein Hinweis auf eine bakterizide Wirkung ist dieser Patentschrift nicht zu entnehmen.

- 5 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 690 106 A 1 sind wasserlösliche Bismutverbindungen enthaltende Zusammensetzungen bekannt, die als Katalysatoren für die Härtung von ETL geeignet sind. Sie enthalten ein Epoxid-Amin-Addukt in einer solchen Menge, daß das Verhältnis der Anzahl der Bismut-Atome zur Anzahl der beta-Hydroxyamingruppen des
- 10 Epoxid-Amin-Addukts 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt. Die zur Herstellung der Bismutverbindungen verwendete Säure wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß auf 1 Mol Bismut zwischen 0,1 und weniger als 2 Mol dissoziierbare Protonen kommen. In den Beispielen wird ausschließlich ein Bismut-Salz der Dimethylolpropionsäure verwendet. Angaben zu einer bakteriziden Wirkung werden nicht gemacht.
- 15

Aus der deutschen Patentschrift DE 43 30 002 C1 ist die Verwendung von Bismutsalzen organischer Carbonsäuren als Katalysator für einen Elektrotauchlack bekannt, bei dessen Verwendung ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung einer korrosionsschützenden Lackierung mittels Elektro-

20 tauchlackierung ermöglicht wird. Neben den Bismutverbindungen werden keine weiteren Katalysatoren eingesetzt. Desweiteren fehlen auch hier nähere Angaben zu einer bakteriziden Wirkung von Bismutverbindungen.

In der deutschen Patentanmeldung DE 44 34 593 A1 ist der Einsatz von Bismutsalzen organischer Carbonsäuren in einem Elektrotauchlack be-

25 schrieben, der in Kombination mit einer nickel- und/oder chromfreien Vorbehandlung eine korrosionsschützende Lackierung ermöglicht, bei der toxische Bestandteile weitgehend vermieden werden. Hinweise auf eine bakterizide Wirkung sind der Patentschrift nicht zu entnehmen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Elektrotauchlacke (ETL) zu finden, welche eine verbesserte Bakterienresistenz aufweisen, ohne daß andere Eigenschaften wie Stabilität und Teilchengröße der Bindemitteldispersion oder Oberflächengüte der abgeschiedenen Elektrotauchlacke
5 negativ beeinflußt werden.

Demgemäß wurden die neuen, Bismutverbindungen enthaltenden Elektrotauchlacke (ETL) gefunden, enthaltend

(A) mindestens ein selbstvernetzendes und/oder fremdvernetzendes Bindemittel mit (potentiell) kationischen oder anionischen Gruppen und reaktiven funktionellen Gruppen, die
10

(i) mit sich selbst oder mit im selbstvernetzenden Bindemittel vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder

(ii) im Falle des fremdvernetzenden Bindemittels mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen
15

thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,

(B) gegebenenfalls mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, und

20 (C) mindestens eine Bismutverbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Bismutcarboxylate.

Im Hinblick auf den Stand der Technik und angesichts der Vielzahl bekannter Bakterizide und Fungizide war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der Erfindung zugrunde liegende
25 Aufgabe mit Hilfe der erfindungsgemäßen Elektrotauchlacke gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen ETL sich einfach herstellen ließen, lagerstabil waren, eine optimale Teilchengröße der dispergierten Bestandteile aufwiesen, sehr gut filtrierbar und ausgesprochen resistent gegenüber dem Befall durch Mikroorganismen waren.

5 Sie ließen sich in einfacher Weise problemlos elektrophoretisch auf elektrisch leitfähigen Substraten abscheiden. Die resultierenden Elektrotauchlackierungen hatten einen guten Verlauf, waren frei von Oberflächenstörungen und Stippen und boten einen hervorragenden Korrosionsschutz und Kantenschutz. Desweiteren konnten die abgeschiedenen, nicht oder

10 nur partiell gehärteten Schichten der erfindungsgemäßen ETL problemlos naß-in-naß mit wäßrigen Beschichtungsstoffen, wie Wasserprimer oder Wasserfüller, störungsfrei überschichtet und danach gemeinsam mit diesen eingebrannt werden.

Demgemäß besteht ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung in der

15 Verwendung von mindestens einer Bismutverbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Bismutcarboxylate in Elektrotauchlacken zur Vergrößerung der Resistenz der Elektrotauchlacke gegenüber dem Befall durch Mikroorganismen bzw. in der Verwendung der Bismutverbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Bismutcarboxylate als Bakteri-

20 zid für Elektrotauchlacke (ETL).

Besonders vorteilhafte Effekte ergeben sich dabei bei einer solchen Verwendung von Bismutcarboxylaten in Elektrotauchlacken, wenn die Bismutcarboxylate aus Carbonsäuren gebildet werden, welche aus der Gruppe der aliphatischen Carbonsäuren, welche bevorzugt außer der Carbon-

25 säure keine weitere funktionelle Gruppe aufweisen und der aromatischen Carbonsäuren ausgewählt sind.

Die Bismutcarboxylate werden dabei bei einer solchen Verwendung bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper des Elektrotauchlackes, eingesetzt.

Ebenfalls von der vorliegenden Erfindung umfaßt wird ein Verfahren zur Herstellung von Elektrotauchlacken mit vergrößerter Resistenz gegenüber dem Befall durch Mikroorganismen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens eine Bismutverbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Bismutcarboxylate zu einem herkömmlichen Elektrotauchlack hinzufügt.

Die erfindungsgemäßen ETL weisen vorzugsweise einen Festkörpergehalt von 5 bis 50, bevorzugt 5 bis 35, Gew.-% auf. Hierbei ist unter »Festkörper« der Anteil eines ETL zu verstehen, der die hieraus hergestellte Elektrotauchlackierung aufbaut. Die erfindungsgemäßen ETL enthalten mindestens ein Bindemittel (A).

Die Bindemittel (A) können selbstvernetzend und/oder fremdvernetzend sein.

Selbstvernetzende Bindemittel (A) enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit sich selbst und/oder mit in den selbstvernetzenden Bindemitteln (A) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Fremdvernetzende Bindemittel (A) enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.

Vorzugsweise wird mindestens ein fremdvernetzendes Bindemittel (A) in Kombination mit mindestens einem Vernetzungsmittel (B) eingesetzt.

Das Bindemittel (A) enthält potentiell kationische und/oder kationische Gruppen. Bindemittel (A) dieser Art werden in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken (KTL) eingesetzt.

- 5 Beispiele geeigneter potentiell kationischer Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quarternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

10

Beispiele geeigneter kationischer Gruppen sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quarternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quarternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quarternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber quarternäre

15 re Ammoniumgruppen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für die potentiell kationischen Gruppen sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäuren, wie z.B. Amidosulfonsäure oder
20 Methansulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure.

Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke (KTL) sind aus den Druckschriften EP 0 082 291 A 1, EP 0 234
25 395 A 1, EP 0 227 975 A 1, EP 0 178 531 A 1, EP 0 333 327, EP 0 310 971 A 1, EP 0 456 270 A 1, US 3,922,253 A, EP 0 261 385 A 1, EP 0 245 786 A 1, EP 0 414 199 A 1, EP 0 476 514 A 1, EP 0 817 684 A 1, EP 0 639 660 A 1, EP 0 595 186 A 1, DE 41 26 476 A 1, WO 98/33835, DE 33
30 00 570 A 1, DE 37 38 220 A 1, DE 35 18 732 A 1 oder DE 196 18 379 A 1 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um primäre, sekundäre,

tertiäre oder quarternäre Amino- oder Ammoniumgruppen und/oder tertiäre Sulfoniumgruppen enthaltende Harze (A) mit Aminzahlen vorzugsweise zwischen 20 und 250 mg KOH/g und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 300 bis 10.000 Dalton. Insbesondere werden Aminomethacrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte verwendet.

10

Beispiele geeigneter potentiell anionischer Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

15

Beispiele geeigneter anionischer Gruppen sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für die potentiell anionischen Gruppen sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyl-diethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

25

Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für anodisch abscheidbare Elektrotauchlacke (ATL) sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 28 24 418 A 1 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Polyester, Epoxidharzester, Poly(meth)acrylate, Maleinatöle oder Polybutadienöle mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 300 bis 10.000 Dalton und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g.

30

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 30 bis 90 Äquivalente der potentiell kationischen oder potentiell anionischen Gruppen eines Bindemittels (A) 5 neutralisiert werden.

Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen, insbesondere Hydroxylgruppen.

10

Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind blockierte Isocyanatgruppen, Hydroxymethylen- und Alkoxymethylengruppen, vorzugsweise Methoxymethylen- und Butoxymethylengruppen und insbesondere Methoxymethylengruppen. Bevorzugt werden blockierte 15 Isocyanatgruppen verwendet. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die nachstehend beschriebenen.

Vorzugsweise werden KTL als ETL eingesetzt.

20 Der Gehalt der erfindungsgemäßen ETL an den vorstehend beschriebenen Bindemitteln (A) richtet sich vor allem nach ihrer Löslichkeit und Dispergierbarkeit im wäßrigen Medium und nach ihrer Funktionalität hinsichtlich der Vernetzungsreaktionen mit sich selbst oder den Bestandteilen (B) und kann daher vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fach- 25 wissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche leicht festgelegt werden.

Als Vernetzungsmittel (B) kommen alle üblichen und bekannten Vernetzungsmittel in Betracht, die geeignete komplementäre reaktive funktionelle 30 Gruppen enthalten. Vorzugsweise werden die Vernetzungsmittel (B) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten Polyisocyanaten, Melamin-

Formaldehyd-Harzen, Tris(alkoxycarbonyl-amino)triazinen und Polyepoxiden, ausgewählt. Bevorzugt werden die Vernetzungsmittel (B) aus der Gruppe, bestehend aus blockierten Polyisocyanaten und hoch reaktiven Melamin-Formaldehyd-Harzen, ausgewählt. Besonders bevorzugt werden
5 die blockierten Polyisocyanate eingesetzt.

Die blockierten Polyisocyanate (B) werden aus üblichen und bekannten Lackpolyisocyanaten mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen hergestellt.

10

Bevorzugt werden Lackpolyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5.000 und insbesondere 100 bis 2.000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Außerdem können die Lackpolyisocyanate in üblicher und bekannter Weise
15 hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Lackpolyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken,
20 Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Lackpolyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate, die aus üblichen
25 und bekannten Diisocyanaten erhältlich sind. Vorzugsweise werden als Diisocyanate Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan, 1-Isocyanato-2-(3-

isocyanatopropyl)cyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthalindiisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

5 Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) sind

- 10 i) Phenole, wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- 15 iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- 20 iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-
25 propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
30

- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleinimid;
- 5 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- 10 ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- 15 xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- 20 xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methyl-ethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 25 xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 30 xvi) substituierte Pyrazole, Imidazole oder Triazole; sowie

xvii) Gemische dieser Blockierungsmittel.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen ETL an den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (B) richtet sich vor allem nach ihrer Funktionalität hinsichtlich der Vernetzungsreaktionen mit den Bestandteilen (A) und kann daher vom Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche leicht festgelegt werden.

10 Erfindungsgemäß enthalten die ETL mindestens eine Bismutverbindung (C).

Bevorzugt werden Bismutcarboxylate eingesetzt.

Die einsetzbaren Bismutcarboxylate werden bevorzugt aus Carbonsäuren gebildet, welche aus der Gruppe der aliphatischen Carbonsäuren, welche bevorzugt außer der Carbonsäure keine weitere funktionelle Gruppe aufweisen und der aromatischen Carbonsäuren ausgewählt sind.

Eine bevorzugte Bismutverbindung ist Bismutethylhexanoat. Dieses wird z.B. von der Firma King Industries unter der Bezeichnung K-Kat 348 in Form einer Lösung vertrieben.

20 Eine weitere bevorzugte Bismutverbindung (C) ist das wasserunlösliche Bismutsubsalcylat der Summenformel $C_7H_5O_4Bi$. Es hat einen Bismutgehalt von 56 bis 60 Gew.-%. Das Bismutsubsalcylat (C) ist eine handelsübliche Verbindung und wird beispielsweise von der Firma MCP HEK GmbH, Lübeck, vertrieben.

25 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen ETL, bezogen auf ihren Festkörper, 0,05 bis 4, bevorzugt 0,1 bis 3,5 und insbesondere 0,15 bis 3 Gew.-% Bismutverbindung (C).

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen ETL ist es, daß die verschiedenen möglichen Bismutverbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, in Bindemittel bzw. Bindemitteldispersion und/oder Reibharz bzw.

Reibharzdispersion sowohl fest, als auch flüssig (gelöst und/oder dispergiert) eingearbeitet werden können.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen ETL noch mindestens einen üblichen und bekannten Zusatzstoff (D), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus von Bismutverbindung (C) verschiedenen Katalysatoren; Pigmenten; Antikrateradditiven; Polyvinylalkoholen; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorbern und reversiblen Radikalfängern (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden ("lange") organischen Lösemitteln; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Flammenschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, in wirksamen Mengen enthalten.

Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (D) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, beschrieben.

Vorzugsweise werden Pigmente als Zusatzstoffe (D) eingesetzt. Vorzugsweise werden die Pigmente (D) aus der Gruppe, bestehend aus üblichen und bekannten farbgebenden, effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, füllenden und korrosionshemmenden organischen und anorganischen Pigmenten, ausgewählt.

Die erfindungsgemäßen ETL werden durch Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rühr-

werksmühlen, Extruder, Knetter, Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer hergestellt. Dabei werden die Pigmente vorzugsweise in der Form von Pigmentpasten oder Pigmentpräparationen in die ETL eingearbeitet (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Pigmentpräparationen«, Seite 452). Die Verwendung von Bismutverbindungen (C) bewirkt eine ausgesprochen hohe Resistenz der erfindungsgemäßen ETL gegenüber dem Befall durch Mikroorganismen. Diese hohe Resistenz bleibt auch bei intensivem Betrieb der erfindungsgemäßen Elektrotauchlackbäder erhalten, bei dem große Mengen an frischer ETL und damit neue Nahrung für die Mikroorganismen zugeführt wird.

Die Applikation der erfindungsgemäßen ETL erfolgt in üblicher und bekannter Weise, indem ein elektrisch leitfähiges Substrat in ein erfindungsgemäßes Elektrotauchlackbad getaucht wird, das Substrat als Kathode oder Anode, vorzugsweise als Kathode, geschaltet wird, durch Gleichstrom eine ETL-Schicht auf dem Substrat abgeschieden wird, das beschichtete Substrat aus dem Elektrotauchlackbad entfernt wird und die abgeschiedene ETL-Schicht in üblicher und bekannter Weise thermisch gehärtet (eingebrannt) wird. Die resultierende Elektrotauchlackierung kann anschließend mit einem Füller oder einer Steinschlagschutzgrundierung und einem Unidecklack oder alternativ mit einem Basislack und einem Klarlack nach dem Naß-in-naß-Verfahren überschichtet werden. Die Füllerschicht oder Schicht aus der Steinschlagschutzgrundierung sowie die Unidecklacksschicht werden vorzugsweise jede für sich eingebrannt. Die Basislacksschicht und die Klarlacksschicht werden vorzugsweise gemeinsam eingebrannt. Es resultieren Mehrschichtlackierungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften

Des weiteren können Mehrschichtlackierungen auch nach dem Naß-in-naß-Verfahren hergestellt, bei denen die abgeschiedene ETL-Schicht nicht oder nur partiell thermisch gehärtet und gleich mit den weiteren Beschichtungsstoffen, insbesondere wäßrigen Beschichtungsstoffen, überschichtet wird, wonach sie mit mindestens einer der Schichten aus den Beschichtungsstoffen (ETL-Schicht + Füllerschicht; ETL-Schicht + Füllerschicht + Unidecklackschicht; ETL-Schicht + Füller-Schicht + Basislackschicht oder ETL-Schicht + Füller-Schicht + Basislackschicht + Klarlackschicht) gemeinsam eingebrannt wird. Auch hierbei resultieren Mehrschichtlackierungen mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften, wobei die Herstellverfahren besonders wirtschaftlich und energiesparend sind. Dabei zeigt es sich, daß sich die erfindungsgemäßen ETL-Schichten besonders gut störungsfrei naß-in-naß überschichten lassen.

In allen Fällen werden erfindungsgemäße Elektrotauchlackierungen erhalten, die einen sehr guten Verlauf zeigen, frei von Oberflächenstörungen und Stippen sind und einen hervorragenden Korrosionsschutz und Kantenschutz bieten.

20

Beispiele

Beispiel 1:

25 1.1 Herstellung des Vernetzungsmittels V1

Der Polyurethanvernetzer wird analog zur Herstellung des Polyurethanvernetzers aus Beispiel 1 in DE 196 37 559 hergestellt aus einem Isomer und höherfunktionellen Oligomer auf Basis 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Äquivalentgewicht von 135 g/eq (Lupranat® M 20 S der Firma BASF), indem von 6 Molen Isocyanat
30 g/eq (Lupranat® M 20 S der Firma BASF), indem von 6 Molen Isocyanat zunächst 4,3 Mole Isocyanat mit 4,3 Molen Butyldiglykol umgesetzt wer-

den und die verbleibenden 1,7 Mole Isocyanat mit Trimethylolpropan umgesetzt werden.

Der Vernetzer liegt in einer 80%-igen Lösung aus Methylisobutylketon und Isobutanol (Gewichtsverhältnis 9:1) vor.

5

1.2 Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion D1

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 682,4 Teile Epoxidharz auf Basis Bisphenol-A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188 g/eq zusammen mit 198,4 Teilen Bisphenol-A, 252, 7 Teilen ethoxyliertem Bisphenol-A mit einer OH-Zahl von 222 (Dianol 265 der Firma Akzo) und 59,7 Teilen Methylisobutylketon unter Stickstoffatmosphäre auf 130°C aufgeheizt. Dann werden 1,6 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben, auf 150°C aufgeheizt und für ca. 30 min bei einer Temperatur zwischen 150 und 190°C gehalten. Dann wird auf 140°C heruntergekühlt. Dann werden 2,1 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben und die Temperatur solange gehalten, bis das EEW einen Wert von 1120 g/eq erreicht hat.

Nun gibt man 1011,3 Teile des Vernetzers V1 hinzu und die Temperatur wird auf 100°C erniedrigt. Anschließend wird eine Mischung aus 65,4 Teilen Diketimin (erhalten durch Umsetzung von Diethylentriamin und Methylisobutylketon, 75%-ig in Methylisobutylketon) und 59,7 Teilen Methylethanolamin zugegeben und die Reaktionstemperatur für ca. 1h bei 115°C gehalten, bis eine Viskosität von ca. 6 dPas erreicht ist (50%-ige Anlösung in Methoxypropanol, Kegel/Platte-Viskosimeter bei 23°C). Dann werden 64,8 Teile 1-Phenoxy-2-propanol zugegeben und die Reaktionsmischung wird in einer Mischung aus 60,9 Teilen Milchsäure (88%-ig), 15,2 Teilen Emulgatormischung (Mischung aus 1 Teil Butylglykol und 1 Teil eines tertiären Acetylenalkohols (Surfynol 104 von Air Products)) und 3026,6 Teilen entmineralisiertem Wasser dispergiert. Durch Destillation im Vakuum werden die flüchtigen Lösemittel entfernt und anschließend mengengleich durch entmineralisiertes Wasser ersetzt. Der Festkörpergehalt

beträgt nach Destillation 37%, die Dispersion weist eine Teilchengröße von 150 nm auf.

Variante 1 (=D1.1): zu dieser Bindemitteldispersion D1 werden gegebenenfalls 5 ppm Silberionen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindemitteldispersion, in Form einer wäßrigen 10%-igen Silbernitratlösung in entmineralisiertem Wasser zugesetzt.

Variante 2 (=D1.2): erfindungsgemäße werden der Dispersion während der Dispersionsstufe 200 ppm Bismut in Form einer handelsüblichen Bismutethylhexanoat-Lösung (K-Kat 348 von King-Industries) zugesetzt.

Beispiel 2:

2.1 Herstellung des Vernetzungsmittels V2

15 In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 1084 Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 (Basonat® A270 der Firma BASF) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt.

20 Man gibt 0,6 Teile Dibutylzinndilaurat zu und tropft 1314 Teile Butyldiglykol mit einer solchen Geschwindigkeit zu, daß die Produkttemperatur unter 70°C bleibt. Gegebenenfalls muß gekühlt werden. Die Temperatur wird weitere 120 Minuten bei 70°C gehalten. Bei der nachfolgenden Kontrolle sind keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar. Man kühlt auf 70°C ab. Der

25 Feststoffgehalt liegt bei >97%.

2.2 Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion D2

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 1128 Teile eines handelsüblichen Epoxidharzes auf Basis Bisphenol-A mit einem Epoxy-

30 Equivalentgewicht (EEW) von 188, 94 Teile Phenol, 228 Teilen Bisphenol-

A, 252 vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 130°C aufgeheizt. Unter Rühren werden 1,5 g Triphenylphosphin zugegeben, worauf einer exotherme Reaktion eintritt und die Temperatur auf 160°C steigt. Man läßt wieder auf 130 °C abkühlen und kontrolliert anschließend das EEW. Der
5 Sollwert liegt bei 478. Sodann werden 156,7 Teile Plastilit 3060 (BASF AG) unter gleichzeitiger Kühlung zugegeben. Bei 95°C gibt man 115,5 Teile Diethanolamin zu, worauf eine exotherme Reaktion eintritt. Nach 40 Minuten gibt man 61,2 Teile N,N'-Dimethylaminopropylamin zu. Nach kurzzeitiger Exothermie (140°C) läßt man den Ansatz für 2 Stunden bei 130°C
10 weiterreagieren, bis die Viskosität konstant bleibt.

In das resultierende Reaktionsgemisch werden rasch 97,6 Teile Butylglykol und 812 Teile der 70°C warmen Lösung des Vernetzungsmittels V2 eingerührt und dann trägt man bei 105°C aus.

2400 Teile der resultierenden Mischung werden unverzüglich in eine vorgelegte Mischung aus 2173 Teilen entmineralisiertem Wasser und 49,3
15 Teilen Eisessig eindispersiert. Nach Zugabe von weiteren 751 Teilen entmineralisiertem Wasser resultierte eine stabile Dispersion mit den folgenden Kennzahlen:

Festkörper (60min/130°C):45,1%
20 pH-Wert: 5,9
mittlere Teilchengröße: 145 nm

2.3 Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion D2.1

Es wird wie unter 2.2 verfahren, jedoch werden nach Zugabe des Vernetzungsmittels zusätzlich noch 9 Teile Bismutethylhexanoat-Lösung (K-Kat
25 348 der Firma King Industries) zugegeben. Anschließend wird weiter wie unter 2.2 verfahren.

Man erhält eine Dispersion mit den folgenden Kennzahlen:

Festkörper (60min/130°C):44,8%
30 pH-Wert: 5,8
mittlere Teilchengröße: 135 nm

2.4 Herstellung der Reibharzlösung R1

Gemäß EP 0 505 445 B1, Beispiel 1.3, stellt man ein Reibharz her, das der besseren Handhabung wegen zusätzlich mit 2,82 Teilen Eisessig und
5 13,84 Teilen VE-Wasser neutralisiert und verdünnt wird. Der ursprüngliche Feststoffgehalt wird dadurch auf 60% abgesenkt.

2.5 Herstellung wäßriger Pigmentpasten

10 2.5.1 Pigmentpaste P1

Die folgenden Komponenten werden nacheinander zu einem schnelllaufenden Dissolverrührwerk gegeben und 30 Minuten gemischt:

- 32,3 Teile entmineralisiertes Wasser
- 24,1 Teile Reibharzlösung R1
- 15 5,6 Teile Aluminiumsilikat Extender (ASP 200)
- 0,6 Teile Ruß
- 33,8 Teile Titandioxid (Ti-Pure R 900, DuPont)
- 3,8 Teile Dibutylzinnoxid

20 Anschließend wird die Mischung in einer Labor-Rührwerksmühle während 1 bis 2 Stunden zu einer Hegman-Feinheit von 12µm dispergiert und gegebenenfalls mit weiterem Wasser auf die gewünschte Verarbeitungsviskosität eingestellt.

25 2.5.2 Pigmentpaste P2

Gemäß dem Verfahren unter 2.5.1 wird die Pigmentpaste 2 hergestellt, allerdings werden zusätzlich 1,1 Teile Bismutethylhexanoat (Bi-Gehalt 26%) der Mischung zugegeben.

Alternativ können auch 0,5 Teile Bismutsubsalcylat (Bi-Gehalt 57%, HEK-
30 Lübeck) zugesetzt werden.

2.6 Herstellung der Elektrotauchlacke

Zur Prüfung als kathodisch abscheidbare Elektrotauchlack werden die beschriebenen wäßrigen Bindemitteldispersionen und Pigmentpasten entsprechend der folgenden Tabelle kombiniert. Man verfährt dabei so, daß
 5 die Bindemitteldispersion vorgelegt und mit entionisiertem Wasser verdünnt wird. Anschließend wird unter Rühren die Pigmentpaste eingetragen. Die angegebenen Werte entsprechen den Gewichtsanteilen.

Tauchlack Nr.	1	2	3
Bindemitteldispersion D2	2114		2114
10 Bindemitteldispersion D2.1		2129	
Pigmentpaste P1	294	294	
Pigmentpaste P2			294
Entmineralisiertes Wasser	2592	2577	2592

15 3. Prüfung auf Bakterienresistenz

Die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen (verdünnt auf 15% Festkörper) bzw. die erfindungsgemäßen Elektrotauchlackbäder wurden mit adaptierten Keimen aus kontaminiertem KTL-Badmaterial belastet. Dazu wurden jeweils 100ml der Probe mit 0,1 ml Burkholderia cepacia – Suspension inokuliert.
 20

Die Proben werden für die gesamte Versuchsdauer auf einem Rundschüttler gerührt.

Nach jeweils 7 Tagen (= 1 Belastungszyklus) werden Ausstriche vorgenommen und die Keimzahl ermittelt.

25 In der folgenden Auswertung ist die Zahl der Belastungszyklen für die Bindemitteldispersion bzw. den Elektrotauchlack angegeben, nach denen eine deutliche Keimzahl im Ausstrich erkennbar wurde.

3.1 Bindemitteldispersionen

D1 1

D1.1 6

5 D1.2 >10

D2 4

D2.1 >10

3.2 Elektrotauchlacke

10

Tauchlack 1 4

Tauchlack 2 >10

Tauchlack 3 >10

15

Patentansprüche

1. Bismutverbindungen enthaltende Elektrotauchlacke (ETL), enthaltend
- 5
- (A) mindestens ein selbstvernetzendes und/oder fremdvernetzendes Bindemittel mit (potentiell) kationischen oder anionischen Gruppen und reaktiven funktionellen Gruppen, die
- 10
- (i) mit sich selbst oder mit im selbstvernetzenden Bindemittel vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder
- (ii) im Falle des fremdvernetzenden Bindemittels mit in
- 15
- Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen
- thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können,
- 20
- (B) gegebenenfalls mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, und
- (C) mindestens eine Bismutverbindung.
- 25
2. ETL nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er, bezogen auf seinen Festkörper, 0,05 bis 4 Gew.-% Bismutverbindung (C) enthält.
- 30
3. ETL nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bismutverbindungen Bismutcarboxylate sind.

4. ETL nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bismut-carboxylate aus Carbonsäuren gebildet werden, welche aus der Gruppe der aliphatischen Carbonsäuren und der aromatischen Carbonsäuren ausgewählt sind.
5
5. ETL nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Carbonsäuren außer der Carbonsäuregruppe keine weitere funktionelle Gruppe aufweisen.
- 10 6. ETL nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bismutverbindung (C) Bismutethylhexanoat ist.
7. ETL nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bismut-
15 verbindung (C) Bismutsubsallylat ist.
8. ETL nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Bismutsubsallylat (C) einen Bismutgehalt von 56 bis 60 Gew.-% hat.
- 20 9. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) (potentiell) kationische Gruppen enthält.
10. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven funktionellen Gruppen Hydroxylgruppen sind.
- 25 11. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen blockierte Isocyanatgruppen sind.
- 30 12. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittel (B) blockierte Polyisocyanate sind.

13. ETL nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens einen Zusatzstoff (D) enthält.
- 5 14. ETL nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff (D) ein Pigment ist.
15. ETL nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente (D) aus der Gruppe, bestehend aus farbgebenden, effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden, fluoreszieren-
10 den, füllenden und korrosionshemmenden organischen und anorganischen Pigmenten, ausgewählt werden.
16. Verfahren zur Herstellung der Elektrotauchlacke nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Bismutverbindung, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Bismutcarboxylate zu einem herkömmlichen Elektrotauchlack hinzufügt.
15
- 20 17. Verfahren zur Herstellung der Elektrotauchlack nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Bismutverbindung, aus der Gruppe bestehend aus Bismutethylhexanoat und/oder Bismutsubsallylat ausgewählt wurde.
- 25 18. Verwendung des ETL gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Elektrotauchlackierungen und/oder Mehrschichtlackierungen nach Naß-in-naß-Verfahren.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/521343

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018570 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09D 5/44, (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007747
- (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juli 2003 (17.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 36 347.1 8. August 2002 (08.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSSE-BRINKHAUS, Karl-Heinz [DE/DE]; Hagenstr. 90, 48301 Nottuln (DE). OTT, Günther [DE/DE]; von Holte Str. 101 A, 48167 Münster (DE). REUTER, Hardy [DE/DE]; An der Vogelrute 28, 48167 Münster (DE). KOEBBERT, Hans-Otto [DE/DE]; Buchenweg 5, 48324 Sendenhorst (DE).
- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
- mit internationalem Recherchenbericht
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 17. Juni 2004
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS ELECTRODEPOSITION PAINTS, USE THEREOF IN METHODS FOR COATING ELECTRICALLY CONDUCTIVE SUBSTRATES, AND USE OF BISMUTH COMPOUNDS IN SAID AQUEOUS ELECTRODEPOSITION PAINTS

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ELEKTROTAUHLACKE, IHRE VERWENDUNG IN VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG ELEKTRISCH LEITFÄHIGER SUBSTRATE SOWIE DIE VERWENDUNG VON BISMUTVERBINDUNGEN IN DIESEN WÄSSRIGEN ELEKTROTAUHLACKEN

(57) Abstract: Disclosed are bismuth compound-containing electrodeposition paints comprising: A) at least one self-crosslinking and/or external crosslinking bonding agent which containing (potentially) cationic or anionic groups and reactive functional groups which can thermally react with i) themselves or complementary reactive functional groups contained in the self-crosslinking bonding agent, or ii) complementary reactive functional groups contained in crosslinking agents (B) if an external crosslinking bonding agent is used; B) at least one optional crosslinking agent containing the complementary reactive functional groups; and C) at least one bismuth compound.

(57) Zusammenfassung: Bismutverbindungen enthaltende Elektrottauchlacke, enthaltend: A) mindestens ein selbstvernetzendes und/oder fremdvernetzendes Bindemittel mit (potentiell) kationischen oder anionischen Gruppen und reaktiven funktionellen Gruppen, die i) mit sich selbst oder mit im selbstvernetzenden Bindemittel vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen oder ii) im Falle des fremdvernetzenden Bindemittels mit in Vernetzungsmitteln (B) vorhandenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können, B) gegebenenfalls mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, und C) mindestens eine Bismutverbindung.

WO 2004/018570 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 07747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09D5/44 C25D13/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 156 823 A (SIKORA ROBERT JOHN) 5 December 2000 (2000-12-05) claims 1,3	1,2,9,12
X	US 5 972 189 A (MCMURDIE NEIL D ET AL) 26 October 1999 (1999-10-26) claims 1,2,7-9	1,2,9,12
X	US 6 333 367 B1 (HANEISHI HIDEHIKO ET AL) 25 December 2001 (2001-12-25) claim 1	1,2,9,12
X	US 6 124 380 A (HONNICK WILLIAM D ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) claims 1,8,9	1,2,7,9, 12
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2004

Date of mailing of the international search report

27/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/07747

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200107 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2001-053850 XP002276983 & JP 2000 290542 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD), 17 October 2000 (2000-10-17) abstract</p> <p>-----</p>	1,9,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 08/07747

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6156823	A	05-12-2000	AU 763475 B2 24-07-2003
			AU 1749300 A 26-06-2000
			BR 9916878 A 21-08-2001
			CA 2347426 A1 15-06-2000
			CN 1329646 T 02-01-2002
			EP 1135443 A1 26-09-2001
			JP 2002531677 T 24-09-2002
			WO 0034398 A1 15-06-2000
US 5972189	A	26-10-1999	AU 4312299 A 20-12-1999
			WO 9963013 A1 09-12-1999
US 6333367	B1	25-12-2001	JP 2000355673 A 26-12-2000
US 6124380	A	26-09-2000	US 6001900 A 14-12-1999
			US 5859165 A 12-01-1999
			US 5718817 A 17-02-1998
			US 6028128 A 22-02-2000
			US 6042893 A 28-03-2000
			US 5910373 A 08-06-1999
			AT 177441 T 15-03-1999
			AU 678598 B2 05-06-1997
			AU 7550394 A 28-02-1995
			BR 9405534 A 08-09-1999
			CA 2144541 A1 09-02-1995
			CN 1113082 A ,B 06-12-1995
			CN 1229825 A ,C 29-09-1999
			DE 69417005 D1 15-04-1999
			DE 69417005 T2 01-07-1999
			DK 665854 T3 27-09-1999
			EP 0665854 A1 09-08-1995
			ES 2128580 T3 16-05-1999
			GR 3029648 T3 30-06-1999
			JP 8502551 T 19-03-1996
			US 5902871 A 11-05-1999
			WO 9504093 A1 09-02-1995
			US 5880178 A 09-03-1999
JP 2000290542	A	17-10-2000	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 01/07747

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/44 C25D13/10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 156 823 A (SIKORA ROBERT JOHN) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Ansprüche 1,3	1,2,9,12
X	US 5 972 189 A (MCMURDIE NEIL D ET AL) 26. Oktober 1999 (1999-10-26) Ansprüche 1,2,7-9	1,2,9,12
X	US 6 333 367 B1 (HANEISHI HIDEHIKO ET AL) 25. Dezember 2001 (2001-12-25) Anspruch 1	1,2,9,12
X	US 6 124 380 A (HONNICK WILLIAM D ET AL) 26. September 2000 (2000-09-26) Ansprüche 1,8,9	1,2,7,9,12

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miao, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE LITERATUR

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 200107 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 2001-053850 XP002276983 & JP 2000 290542 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD), 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Zusammenfassung </p>	1,9,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/07747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Art der Veröffentlichung	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6156823	A	05-12-2000	AU 763475 B2	24-07-2003
			AU 1749300 A	26-06-2000
			BR 9916878 A	21-08-2001
			CA 2347426 A1	15-06-2000
			CN 1329646 T	02-01-2002
			EP 1135443 A1	26-09-2001
			JP 2002531677 T	24-09-2002
			WO 0034398 A1	15-06-2000
US 5972189	A	26-10-1999	AU 4312299 A	20-12-1999
			WO 9963013 A1	09-12-1999
US 6333367	B1	25-12-2001	JP 2000355673 A	26-12-2000
US 6124380	A	26-09-2000	US 6001900 A	14-12-1999
			US 5859165 A	12-01-1999
			US 5718817 A	17-02-1998
			US 6028128 A	22-02-2000
			US 6042893 A	28-03-2000
			US 5910373 A	08-06-1999
			AT 177441 T	15-03-1999
			AU 678598 B2	05-06-1997
			AU 7550394 A	28-02-1995
			BR 9405534 A	08-09-1999
			CA 2144541 A1	09-02-1995
			CN 1113082 A ,B	06-12-1995
			CN 1229825 A ,C	29-09-1999
			DE 69417005 D1	15-04-1999
			DE 69417005 T2	01-07-1999
			DK 665854 T3	27-09-1999
			EP 0665854 A1	09-08-1995
			ES 2128580 T3	16-05-1999
			GR 3029648 T3	30-06-1999
			JP 8502551 T	19-03-1996
			US 5902871 A	11-05-1999
			WO 9504093 A1	09-02-1995
			US 5880178 A	09-03-1999
JP 2000290542	A	17-10-2000	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.